

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月17日

出願番号  
Application Number: 特願2003-071169  
[ST. 10/C]: [JP 2003-071169]

出願人  
Applicant(s): 日本ペイント株式会社

REC'D 29 APR 2004

WIPO

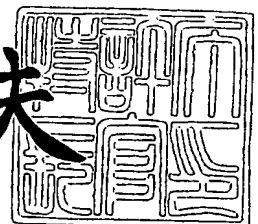
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-15-001

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/03

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 浅見 祐寿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 浅井 智仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 井賀 伸郎

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 艶消し粉体塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料 (A) と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料 (B) とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料 (B) のゲル化時間が 1200 秒以下であり、前記粉体塗料 (A) とのゲル化時間の差が 400 秒以上である艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 2】 粉体塗料 (B) が、硬化剤として、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有してなる請求項 1 記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 3】 粉体塗料 (B) が、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてメチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール及び1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを含有してなる請求項 1 記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 4】 粉体塗料 (A) として、色相の異なる 2 種以上の着色粉体塗料を含有してなる請求項 1～3 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 5】 色相の異なる 2 種以上の着色粉体塗料の明度の差が、いずれも 30 以内である請求項 4 記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 6】 粉体塗料 (B) の含有量が、粉体塗料組成物中、30 重量%以下である請求項 1～5 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 7】 粉体塗料 (B) の平均粒子径が  $25\ \mu\text{m}$  以下であり、粉体塗料 (A) の平均粒子径との差が、粉体塗料 (B) の平均粒子径の  $\pm 15\%$  の範囲内である請求項 1～6 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 8】 粉体塗料 (B) の粒子径の標準偏差が  $20\ \mu\text{m}$  以下である請

求項 1～7 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物。

【請求項 9】 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料 (A) と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料 (B) とを混合する工程を有する艶消し粉体塗料組成物の製造方法であって、前記粉体塗料 (B) のゲル化時間が 1200 秒以下であり、前記粉体塗料 (A) とのゲル化時間の差が 400 秒以上である艶消し粉体塗料組成物の製造方法。

【請求項 10】 粉体塗料 (B) が、硬化剤として、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有してなる請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 粉体塗料 (B) が、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてメチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1,2-ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール及び 1H-1,2,3-トリアゾロ [4,5-b] ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを用いる請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 12】 粉体塗料 (A) として、色相の異なる 2 種以上の着色粉体塗料を用いる請求項 9～11 いずれか記載の製造方法。

【請求項 13】 色相の異なる 2 種以上の着色粉体塗料の明度の差が、いずれも 30 以内である請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 粉体塗料 (B) の配合量が、粉体塗料組成物中、30 重量 % 以下である請求項 9～13 いずれか記載の製造方法。

【請求項 15】 粉体塗料 (B) の平均粒子径が  $25\mu\text{m}$  以下であり、粉体塗料 (A) の平均粒子径との差が、粉体塗料 (B) の平均粒子径の  $\pm 15\%$  の範囲内である請求項 9～14 いずれか記載の製造方法。

【請求項 16】 粉体塗料 (B) の粒子径の標準偏差が  $20\mu\text{m}$  以下である請求項 9～15 いずれか記載の製造方法。

【請求項 17】 請求項 1～8 いずれか記載の艶消し粉体塗料組成物を塗布

することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、艶消し塗膜が得られる艶消し粉体塗料組成物、その製造方法、及び該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

粉体塗料は、鋼製家具、電化製品、自動車部品等の塗装に広く用いられているが、近年、高級感が得られる観点から、艶消し塗膜に対する需要が高まっている。

【0003】

従来、艶消し塗膜を形成する手段として、ブロックイソシアネートを硬化剤とする熱硬化性ポリエステル粉体塗料とグリシジル基を有する熱硬化性アクリル粉体塗料をドライブレンドして静電粉体塗装する技術が知られている（特許文献1）。しかしながら、かかる方法では、必要とされる色ごとに2種類の粉体塗料を用意せざるを得ず、数多くの品揃えが必要とされる。

【0004】

また、水酸基価の異なる2種類のポリエステル樹脂とブロックイソシアネート系硬化剤を溶融混練することにより艶消し用粉体塗料を得る技術（特許文献2）等も知られているが、当該方法でも、必要とされる色および光沢ごとに艶消し粉体塗料を製造する必要がある、数多くの品揃えが必要とされる。

【0005】

【特許文献1】

特開昭54-36339号公報（請求項1）

【特許文献2】

特開昭64-1770号公報（請求項1）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、より少ない品揃えで、幅広い色彩の艶消し塗膜が得られる艶消し粉体塗料組成物及びその製造方法並びに該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料 (A) と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料 (B) とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料 (B) のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料 (A) とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物、

(2) 樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料 (A) と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料 (B) とを混合する工程を有する艶消し粉体塗料組成物の製造方法であって、前記粉体塗料 (B) のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料 (A) とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物の製造方法、ならびに

(3) 前記粉体塗料組成物を塗布することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法に関する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の艶消し粉体塗料組成物は、着色剤を含有した着色粉体塗料 (粉体塗料 (A)) に加えて、特定のゲル化時間を有する、着色剤を含有していない粉体塗料 (粉体塗料 (B)) を含有している点に特徴を有する。ゲル化時間が短く、かつ粉体塗料 (A) とのゲル化時間の差が大きい粉体塗料 (B) を用いることにより、効率的に艶消し塗膜を得ることができる。即ち、粉体塗料 (B) のゲル化時間は、1200秒以下であり、好ましくは1000秒以下である。ゲル化時間が1200秒を越えると、十分な艶消し効果が得られない。また、粉体塗料 (B) のゲル化時間は粉体塗料 (A) のゲル化時間よりも短いことが好ましく、両者のゲル化時間の差は、400秒以上であり、好ましくは800秒以上である。ゲル

化時間の差が400秒未満であると、十分な艶消し効果が得られない。粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）のゲル化時間は、樹脂の官能基価や硬化剤の種類により、調整することができる。

#### 【0009】

本発明において、ゲル化時間とは、以下の装置および条件で動的粘弾性測定を行った場合に、貯蔵弾性率（ $G'$ ）と損失弾性率（ $G''$ ）から以下の式により求められる粘弾性比（ $\tan \delta$ ）が1と等しくなる時間をいう。

$$\tan \delta = G'' / G'$$

測定装置：ソリキッドメーター MR300（UBM社製）

測定法：動的粘弾性（捻り）

治具：平行プレート、直径17.99mm、ギャップ1mm

歪角度：2°

周波数：2Hz

温度：160℃（一定）

#### 【0010】

また、本発明の粉体塗料組成物により得られる艶消し塗膜の60°鏡面光沢は、80以下が好ましく、20～70がより好ましい。

#### 【0011】

さらに、着色されていない粉体塗料（B）を用いることにより、必要な色ごとに艶消し用の着色粉体塗料を調製する必要がなく、艶消し塗膜用ではない通常の着色粉体塗料を用いて、容易に艶消し塗膜を得ることができる。

#### 【0012】

本発明においては、より少ない品揃えで、幅広い色彩の塗膜を得る観点から、粉体塗料（A）として、色相の異なる2種以上の着色粉体塗料を含有していることが好ましい。2種以上の着色粉体塗料を組み合わせる場合、各着色粉体塗料の色の選択及び配合比は、目的とする塗膜の色相によって適宜選択することができるが、より均一な色相の塗膜を得るために、本発明では、組み合わせる各着色粉体塗料の明度の差が、30以内であるのが好ましく、25以内がより好ましい。ここで、明度とは、国際照明委員会（CIE）で規格化され、JIS Z 87



29において採用されている $L^*$   $a^*$   $b^*$  表色系 (CIE1976) により測定される $L^*$  値をいう。なお、 $L^*$  値、 $a^*$  値及び $b^*$  値は、測定値が物体の表面状態に依存しない測色方法であるSCI方式 (正反射方向を含む測色方式) で測定した値とする。

#### 【0013】

本発明において、粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) は、粉体塗料 (B) に着色剤が含有されないことを除けば、通常の粉体塗料と同様に、樹脂及び硬化剤を少なくとも含有している。

#### 【0014】

樹脂としては、エポキシ基、カルボシキル基、ヒドロキシル基等の硬化剤と反応し得る官能基を有するものであれば、特に限定されないが、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル等が挙げられるが、これらの中では、耐候性の観点からは、アクリル樹脂及びポリエステルが好ましく、また塗膜の物理的性能の観点からは、ポリエステルが好ましい。

#### 【0015】

アクリル樹脂は、硬化剤と反応し得る官能基を有する単量体を共重合可能な他のビニル系単量体と共重合させることによって得られる。エポキシ基を有する単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が、カルボシキル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等が、ヒドロキシル基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート等の水酸基含有アクリレート類、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート等の水酸基含有メタクリレート類、上記水酸基含有アクリレート類

及び水酸基含有メタクリレート類と  $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加反応物等が、それぞれ挙げられる。上記官能基を有する単量体は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0016】

前記官能基を有する単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-、*i*s*o*-、及び*t*er*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-、*i*s*o*-、及び*t*er*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体が挙げられる。また、これらのビニル系単量体は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0017】

エポキシ樹脂としては、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましく、具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フェノールノボラック又は*o*-クレゾールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）とエピクロヒドリンとの反応生成物；フェノールノボラック又は*o*-クレゾールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂（A型、B型、F型等）との反応生成物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0018】

ポリエステルは、多価カルボン酸を主成分とした酸成分と、多価アルコールを主成分としたアルコール成分を、通常の方法により縮重合させて得ることができる。

#### 【0019】

酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、

ピロメリット酸及びこれらの無水物、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類及びこれらの無水物、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類及びこれらの無水物、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類、p-オキシエトキシ安息香酸等の芳香族オキシモノカルボン酸類、これらに対応するヒドロキシカルボン酸等を挙げることができ、これらの中では、テレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。また、耐候性の観点から、イソフタル酸の含有量は、酸成分中、60重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。酸成分は、それぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0020】

アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 8-オクタデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSのアルキレンオキシド付加物、ネオペンチルグリコール等の直鎖状又は分岐状のグリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール類等を挙げられ、これらの中では、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。アルコール成分はそれぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0021】

硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ基を有する樹脂と併用される場合には、多価カルボン酸化合物、酸無水物、アミノ基含有化合物等が、カルボキシル基を有する樹脂と併用される場合には、エポキシ基含有化合物、

$\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド化合物等が、ヒドロキシル基を有する樹脂と併用される場合には、ブロックイソシアネート、メラミン化合物等が、それぞれ挙げられる。これらの中では、粉体塗料（B）には、艶消し性の観点から、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド化合物、ブロックイソシアネート及びメラミン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種が含有されていることが好ましい。

#### 【0022】

多価カルボン酸化合物としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、アイコサンジカルボン酸、テトラアイコサンジカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；例えば、イソフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の脂環式多価カルボン酸等が挙げられ、これらの中ではデカンジカルボン酸が好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0023】

酸無水物としては、下記の脂肪族、脂環式又は芳香族の酸無水物が挙げられる。

脂肪族酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物；室温で液状のドデセニル無水コハク酸、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等が挙げられる。

脂環式酸無水物としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルシクロヘキセンジカルボン酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物；室温で液状であるメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸等が挙げられる。

芳香族酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられる。

## 【0024】

アミノ基含有化合物としては、例えば、ジシアンジアミド、多価アミン化合物、イミダゾール等が挙げられる。多価アミン化合物としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のポリヒドラジド化合物が挙げられる。また、イミダゾールとしては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール等のアルキル基もしくは置換アルキル基を置換基として含有するイミダゾール化合物、1-[2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)エチル]-2-メチルイミダゾール、1-[2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)エチル]-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のアミノトリアジン環を含有するイミダゾール化合物、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールとトリメリット酸との塩もしくは1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールとトリメリット酸との塩等のイミダゾールとカルボン酸との塩が挙げられる。

## 【0025】

多価カルボン酸化合物、酸無水物及びアミノ基含有化合物は、公知の硬化促進剤との併用により、硬化速度を調整することができる。硬化促進剤は、特に制限されるものでないが、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらの前駆体であるイミダゾリン系化合物、テトラメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン、*n*-ブチルトリフェニル等のホスフィン類及びホスホニウム塩類が挙げられる。

## 【0026】

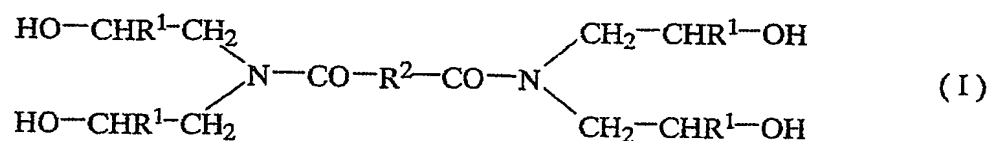
エポキシ基含有化合物とは、一分子中に一個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、前記エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

## 【0027】

$\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド化合物とは、式 (I) :

【0028】

【化1】



【0029】

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ~ 12 アルキレン基を示す)

で表される化合物であり、例えば、Primid XL-552 が挙げられる。

【0030】

ブロックイソシアネートとは、イソシアネート基をブロック剤でブロックすることによって、一定の温度以下では活性を示さないようにしたブロックイソシアネート類、およびイソシアネート基同士を反応させてウレトジオン環を形成させることによって活性を示さないようにしたウレトジオン類をいう。

【0031】

ブロックイソシアネート類は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたものである。

【0032】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-(又は-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3-(又は1, 4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；キシリレンジイ

ソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等のビュレットタイプ付加物及びイソシアヌル環タイプ付加物等が挙げられる。

### 【0033】

ポリイソシアネート化合物をブロックするために使用するブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、オキシム系、ピラゾール系、トリアゾール系等のブロック剤が挙げられる。これらのブロック剤の具体例としては、例えば、フェノール系ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、t-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等；ラクタム系ブロック剤としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等；オキシム系ブロック剤としては、アセトアミドオキシム、ホルムアミドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、ブタノンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルアミルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルヘキサノンオキシム等；ピラゾール系としては、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等；トリアゾール系としては、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピ

リジン等が挙げられる。

#### 【0034】

メラミン化合物とは、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミノ基含有化合物とホルムアルデヒド、グリオキサール等のアルデヒド系化合物とを公知の方法で反応させることにより得られる縮合物および、当該縮合物をアルコール類でエーテル化することにより得られるエーテル化物を指し、これらの市販品としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンの「CYMEL 303」（三井サイテック社）、「POWDERLINK PL-1174」（三井サイテック社）等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明において、粉体塗料（B）は、樹脂としてヒドロキシル基を有するポリエステルまたはアクリル樹脂を含有し、硬化剤としてオキシム系、ピラゾール系及びトリアゾール系のブロック剤からなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートを含有することが好ましく、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール及び1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジンからなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートがより好ましい。かかるブロックイソシアネートは、十分な艶消し効果を得るために、ブロック剤またはウレトジオン環の解離温度が160℃以下であることが好ましく、140℃以下がより好ましい。

#### 【0036】

粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）における硬化剤の含有量は、樹脂及び硬化剤の種類等の種類によって異なるため一概には決定できないが、例えば、粉体塗料（B）におけるオキシム系、ピラゾール系及びトリアゾール系のブロック剤からなる群より選ばれた少なくとも1種のブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートの含有量は、ヒドロキシル基を有する樹脂100重量部に対して、10～80重量部が好ましく、15～60重量部がより好ましい。



## 【0037】

粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) には、樹脂及び硬化剤の他に、実質的に着色力を有しない体質顔料が含有されていてもよい。体質顔料は、粉体塗料の比重の調整に有効であり、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

## 【0038】

粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) には、さらに、触媒、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ワキ防止剤等の添加剤が適宜配合されていてもよいが、ゲル化時間の調整には、触媒が有効である。

## 【0039】

また、粉体塗料 (A) に含有される着色剤としては、通常、粉体塗料に使用されるすべての無機系顔料と有機系顔料を用いることができる。無機系顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、クロムチタンイエロー、黄色酸化鉄、カーボンブラック等が挙げられる。有機系顔料としては、アゾ系、ペリレン系、縮合アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、キナクリドン系、ジオキサン系等の顔料が挙げられ、具体的には、アゾ系顔料としてはレーキレッド、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントレッド等、ニトロ系顔料としてはナフトールイエロー等、ニトロソ系顔料としてはピグメントグリーン B、ナフトールグリーン等、フタロシアニン系顔料としてはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等、アントラキノン系顔料としてはインダスレンブルー、ジアントラキノニルレッド等、キナクリドン系顔料としてはキナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット等、ジオキサン系顔料としてはカルバゾールジオキサジンバイオレット等が、それぞれ挙げられる。粉体塗料 (A) における着色剤の含有量は、その種類により異なるが、樹脂 100 重量部に対して、無機系顔料では、0.05~60 重量部、有機系顔料では 0.05~20 重量部がそれぞれ好ましい。

## 【0040】

粉体塗料 (B) の平均粒子径は、塗膜の透け防止及び均一な質感を得る観点から、25  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、20  $\mu\text{m}$  以下がより好ましい。

## 【0041】

また、粉体塗料（B）と粉体塗料（A）の平均粒子径との差は、光沢の調整を容易にし、十分な艶消し効果を得る観点から、粉体塗料（B）の平均粒子径の±15%の範囲内であるのが好ましく、±10%の範囲内がより好ましい。

## 【0042】

また、粉体塗料（B）の粒子径の標準偏差は、塗膜の透け防止及び均一な質感の塗膜を得る観点から、20 μm以下が好ましく、15 μm以下がより好ましい。

## 【0043】

本発明において、粉体塗料の平均粒子径とは体積平均粒子径を意味し、測定装置として「マイクロトラック HRA X-100」（日機装社製）を用い、解析プログラムとして「MICRO TRAC D.H.S. X100 Data Handling System SD-9300 PR 0-100」（日機装社製）を用い、測定条件として「Particle Transparency」を「reflect」に設定して測定した値をいう。また、本発明における粉体塗料の粒子径の標準偏差とは、平均粒子径を測定する際に得られたデータを用い、次式によって求めた値をいう。

$$\sigma = [\sum \{ (D - X)^2 F \} / \sum F]^{1/2}$$

（式中、 $\sigma$  は粒径標準偏差、 $D$  は個々の粒子の粒子径、 $F$  は粒子の頻度であり、 $X$  は体積平均粒径であり、 $X = \sum (DF) / \sum F$  によって表される）

## 【0044】

粉体塗料（A）と粉体塗料（B）の比重は、粉体塗料組成物における両者の分離や、両者の塗着の割合の変動による光沢値の変動を防止するために、ほぼ同等であるのが好ましい。従って、粉体塗料（A）と粉体塗料（B）の比重の差は、0.2以下が好ましく、0.1以下がより好ましい。

## 【0045】

本発明の粉体塗料組成物における粉体塗料（B）の含有量は、塗膜の透けを防止するために、30重量%以下であることが好ましく、より好ましくは25重量%以下である。

## 【0046】

本発明において、粉体塗料 (A) および粉体塗料 (B) の製造方法は特に限定されず、粉体塗料分野において周知の製造方法を用いて行うことができる。例えば、樹脂、硬化剤、着色剤、各種添加剤等の原料を、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等を使用して予備的に混合し、ニーダー、エクストルuder等の混練機を用いて原料を熔融混練する方法が挙げられる。熔融混練時の加熱温度は、焼付硬化温度よりも低く、少なくとも原料の一部が熔融し全体を混練することができる温度、一般に80～140℃程度が好ましく、特に粉体塗料 (B) を製造する場合には80～120℃がより好ましい。熔融混練物は、冷却ロールや冷却コンベヤー等で冷却して固化した後、粗粉碎、微粉碎等の粉碎工程を経て所望の粒径に粉碎し、さらに巨大粒子や微小粒子を除去して粒度分布を調整するための分級工程に供することが好ましい。

#### 【0047】

得られた粉体塗料 (A) および粉体塗料 (B) には、流動性および帯電性等を改質するため、表面改質剤がさらに配合されていてもよい。表面改質剤は、粉体粒子に添加することにより、その表面に付着し粉体粒子表面の性質を改質するものであり、例えば、シリカ、アルミニウムオキサイド (アルミナ) 等の無機微粒子、アクリル樹脂等の有機粒子を挙げることが出来る。表面改質剤の含有量は、粉体塗料 (A) および粉体塗料 (B) 100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましい。

#### 【0048】

粉体塗料 (A) と粉体塗料 (B) とを混合して、本発明の粉体塗料組成物を調製する方法は特に限定されないが、例えば、Vブレンダー、ヘンシェルミキサー、ドラムブレンダー等を用いて乾式混合する方法が挙げられる。また、国際公開第98/51748号パンフレット、特開平7-188586号公報、特開平10-43574号公報、特開平11-116854号公報、特開2000-239579号公報、特開2000-281978号公報等に記載の造粒方法により、粉体塗料 (A) と粉体塗料 (B) を結合させることもできる。

#### 【0049】

粉体塗料 (A) として用いる着色粉体塗料の調色方法は特に限定されないが、

例えば、無彩色の粉体塗料と有彩色の粉体塗料とを用いた、特開平 2002-155223 号公報に記載の調色方法が挙げられる。

#### 【0050】

本発明の粉体塗料組成物を、被塗装物に塗布した後、加熱等により焼付けて、艶消し塗膜を得ることができる。

#### 【0051】

本発明の粉体塗料組成物の塗装方法は、特に限定されず、スプレー塗装法、静電粉体塗装法、流動浸漬法等の当業者によってよく知られた方法を用いることができるが、塗着効率の点から、静電粉体塗装法が好ましい。

#### 【0052】

被塗装物としては、特に限定されず、具体的には、鉄板、鋼板、アルミニウム板等およびそれらを表面処理したもの等が挙げられる。被塗装物への塗膜形成は、本発明の粉体塗料組成物からなる 1 層であっても良好な保護機能を有するが、下塗り塗膜の上に、本発明の粉体塗料組成物を上塗り塗料として塗布してもよい。下塗り塗膜を形成する下塗り塗料としては、電着塗料やプライマーなどの公知のものを用いることができる。

#### 【0053】

本発明の粉体塗料組成物を塗布する際の塗装膜厚は、塗膜の透けを防止し、また塗膜表面又は内部の泡の発生を防止する観点から、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $40 \sim 70 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0054】

焼付けの温度及び時間は、用いる硬化剤の種類や量により異なるが、温度は、塗膜表面又は内部の泡の発生を防止する観点から、 $140 \sim 240^\circ\text{C}$  が好ましく、 $160 \sim 220^\circ\text{C}$  がより好ましい。また、焼付けの時間は、焼付け温度に応じて適宜設定することができる。

#### 【0055】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によりなんら限定されるものではない。

## 【0056】

## 粉体塗料の製造例

表1に示す樹脂、硬化剤、着色剤及び添加剤を混合機「スーパーミキサー」（日本スピンドル社製）を用いて3分間混合し、溶融混練機「コニーダー」（ブス社製）を用いて110℃で溶融混練した。その後、得られた溶融混練物を室温まで冷却した後、粉碎機「アトマイザー」（不二パウダル社製）を用いて粉碎し、さらに微粉碎機「ジェットミルIDS-2型」（日本ニューマチック工業社製）を用いて微粉碎した。得られた粉体を気流分級機「DS-2型」（ニューマチック工業社製）を用いて分級し、微小粒子と粗大粒子を除去することによって、18 $\mu$ m又は35 $\mu$ mの粉体塗料（A）及び平均粒子径が10 $\mu$ m、18 $\mu$ m又は35 $\mu$ mの粉体塗料（B）を得た。なお、平均粒子径は、粒度分析計「マイクロトラックHRA X-100」（日機装社製）を用いて測定した体積平均粒子径である。測定に際しては、解析プログラムとして「MICRO TRAC D.H.S. X100 Data Handling System SD-9300 PRO-100」（日機装社製）を用い、測定条件として「Particle Transparency」を「reflect」に設定した。

## 【0057】

粉体塗料（A）の明度及び並びに粉体塗料（A）、粉体塗料（B）のゲル化時間及び以下の方法に従って測定した比重を表1に示す。

## 【0058】

〔比重〕

JIS K0061 8.21に準拠した方法により測定した。

## 【0059】

〔明度〕

粉体塗料を、リン酸亜鉛処理を施した厚さ0.8mmの鋼板上に、粉体塗料用静電塗装機を用いて、塗膜厚が80 $\mu$ mとなるように単独で塗装し、180℃で20分間の焼付けを行い、塗膜を得る。

得られた塗膜を、分光測色計「CM3600d」（ミノルタ社製）を使用し、D65光源、10°視野、SCI方式の測定条件にて、L\*値を測定する。

## 【0060】

【表1】

		粉体塗料 (A)			粉体塗料 (B)		
		A1	A2	A3	B1	B2	B3
樹脂	ポリエステルA	59.2	59.2	59.2	27.4	26.6	25.7
	ポリエステルB	—	—	—	18.2	17.7	17.1
硬化剤	ブロックイソシアネートA	9.9	9.9	9.9	23.6	12.5	—
	ブロックイソシアネートB	—	—	—	—	12.5	26.4
着色剤	酸化チタン	29.6	29.0	29.6	—	—	—
	フタロシアニン系青顔料	—	0.0733	—	—	—	—
添加剤	ベンゾイン	1.0	1.0	1.0	0.8	0.7	0.7
	スズ触媒	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
	表面調整剤	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
	硫酸バリウム	—	0.53	—	29.6	29.5	29.6
明 度		94	85	94	—	—	—
ゲル化時間 (秒)		1900	1850	1700	1350	800	600
比 重		1.46	1.46	1.46	1.45	1.45	1.45

注) 使用量は重量部を示す。

ポリエステルA: 「ファインテック M8034」 (大日本インキ化学工業 (株) 製、水酸基価: 30mgKOH/g)

ポリエステルB: 「ユピコート GV920」 (日本ユピカ (株) 製、水酸基価: 210mgKOH/g)

ブロックイソシアネートA: 「ベスタン B1530」 (デグサ社製、NCO 含有量: 15重量%、

イソシアネート化合物: イソホロジイソシアネートのイソホル環3量体を主成分として含有、  
ブロック剤:  $\epsilon$ -カプロラクタム)

ブロックイソシアネートB: 「ベスタン B1358」 (デグサ社製、NCO 含有量: 12.5重量%、

イソシアネート化合物: イソホロジイソシアネートのイソホル環3量体を主成分として含有、  
ブロック剤: メチルエチルケトンオキシム)

酸化チタン: 「タイペック CR90」 (石原産業 (株) 製)

フタロシアニン系青顔料: 「ファーストゲンブルーNK」 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

スズ触媒: 「ネオスタン U100」 (日東化成社製)

表面調整剤: 「アコロール 4F」 (BASF社製)

硫酸バリウム: 「沈降性硫酸バリウム100」 (堺化学工業 (株) 製)

## 【0061】

実施例 1～7 及び比較例 1～3

表2に示す粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) を、スーパーミキサーにより混合し、粉体塗料組成物を得た。

## 【0062】

得られた粉体塗料組成物を、リン酸亜鉛処理を施した厚さ 0.8 mm の鋼板上に、粉体塗料用静電塗装機を用いて、塗膜厚が 50 ~ 60  $\mu$ m となるように塗装し、180℃で20分間の焼付けを行い、塗膜を得た。得られた塗膜の60°鏡面光沢を、JIS K 5600-4-7に準拠した方法により測定し、また透け感と仕上がり外観を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価した。結果を表2に示す。

**【0063】**

〔透け感の評価基準〕

50 cm の距離から見た場合に、

- ◎：透けによるまだら模様が認識不可能
- ：透けによるまだら模様がわずかに認識可能
- ×：透けによるまだら模様が明確に認識可能

**【0064】**

〔仕上がり外観の評価基準〕

50 cm の距離から見た場合に、

- ◎：艶むらによる「ちかちか感」が認識不可能
- ：艶むらによる「ちかちか感」がわずかに認識可能
- ×：艶むらによる「ちかちか感」が明確に認識可能

**【0065】**

【表 2】

		粉 体 塗 料 (A)	平 均 粒 子 径 ( $\mu\text{m}$ )	使用量	粉 体 塗 料 (B)	平 均 粒 子 径 ( $\mu\text{m}$ )	標 準 偏 差 ( $\mu\text{m}$ )	使用量	光 沢	透 け 感	仕 上 げ 外 観
実 施 例	1	A1	35	80	B2	35	12	20	39	○	○
	2	A1	18	80	B2	18	10	20	40	◎	◎
	3	A1	18	70	B2	18	10	30	29	○	◎
	4	A1	35	80	B3	35	12	20	27	○	○
	5	A1	18	80	B3	18	10	20	29	◎	◎
	6	A1	18	80	B3	10	10	20	50	◎	◎
	7	A1 A2	18 18	40 40	B3	18	10	20	29	◎	◎
比 較 例	1	A1	35	70	B1	35	12	30	69	×	○
	2	A1	18	65	B1	18	10	35	35	×	◎
	3	A3	18	65	B1	18	10	35	45	×	◎

注) 粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) の使用量は重量部を示す。

## 【0066】

以上の結果において、比較例 1～3 では艶消し効果が得られていても塗膜の透けが生じているのに対し、実施例 1～7 では、透け感と仕上がり外観を損なうことなく、所望の艶消し塗膜が得られていることが分かる。特に実施例 7 のように、色相の異なる 2 種の着色粉体塗料を組み合わせることにより、より少ない品揃えで幅広い色相の艶消し塗膜が得られる。

## 【0067】

## 【発明の効果】

本発明の粉体塗料組成物により、従来は色相ごとに少なくとも 2 種類の塗料を準備する必要があったが、より少ない品揃えで、幅広い色彩の艶消し塗膜が得られるという優れた効果が奏される。また、粉体塗料 (B) の添加量を調整することで光沢を任意に制御することが可能となる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

より少ない品揃えで、幅広い色彩の艶消し塗膜が得られる艶消し粉体塗料組成物及びその製造方法並びに該粉体塗料組成物を用いた艶消し塗膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】

樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料（A）と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料（B）とを含有してなる艶消し粉体塗料組成物であって、前記粉体塗料（B）のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料（A）とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物、樹脂、硬化剤及び着色剤を含有した粉体塗料（A）と、樹脂及び硬化剤を含有し、着色剤を含有していない粉体塗料（B）とを混合する工程を有する艶消し粉体塗料組成物の製造方法であって、前記粉体塗料（B）のゲル化時間が1200秒以下であり、前記粉体塗料（A）とのゲル化時間の差が400秒以上である艶消し粉体塗料組成物の製造方法、ならびに前記艶消し粉体塗料組成物を塗布することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法。

【選択図】 なし

特願 2003-071169

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000230054]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月 6日

新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
日本ペイント株式会社